

1 a 10 - Verificación de ingredientes proteicos y presencia de trazas de alérgenos de soja, leche y huevo en premezclas y pastas secas comerciales libres de gluten

Verification of protein ingredients and presence of traces of allergens from soybean, milk and egg in commercial gluten free premixes and dry pastas

Cagnasso CE, Marquez SB, Binaghi MJ, Cellerino K, López LB*

Universidad de Buenos Aires, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Cátedra de Bromatología. Junín 956, 2do piso. CABA.

*Correspondencia :laulop@ffyb.uba.ar

11 a 19 - Efecto de la dieta sobre la composición en ácidos grasos y los índices de interés nutricional en la grasa subcutánea de novillos de diferentes genotipos.

Efecto de la dieta sobre la composición en ácidos grasos y los índices de interés nutricional en la grasa subcutánea de novillos de diferentes genotipos.

Maria Zarlenga ³, Néstor Latimori ², Ana. M. Sancho ^{1,3}, Pilar T. Garcia ^{* 1,3}

¹ Instituto Tecnología de Alimentos, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria - INTA, Buenos Aires, Argentina

² Estación Experimental INTA Marcos Juárez, Ruta Prov 12, Marcos Juárez, Córdoba Argentina

³ Facultad de Agronomía y Ciencias Agroalimentarias, Universidad de Morón- Cabildo 134, Morón, Argentina

* Correspondencia: pitegarcia@yahoo.com

20 a 34 - Eficacia antioxidante de extractos de subproductos de la industria oleaginosa en aceite de chía y en modelo de emulsión o/w

Antioxidant efficacy of extracts from oil industry by-products in chia oil and in o / w emulsion model

Foods with a high content of antioxidants minerals: zinc, copper and selenium.

Jalil Ramallo, M.V.¹; Bertolino, C.L.¹; Martinez, M.L.^{1,2}; Maestri, D.M.^{1,2}; Bodoira, R.M.^{3*}

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos (ICTA). Facultad de Ciencias Exactas. Físicas y Naturales (FCEFN) Universidad Nacional de Córdoba (UNC).

² Instituto Multidisciplinario de Biología Vegetal (IMBIV - CONICET). Universidad Nacional de Córdoba.

³ Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos Córdoba (ICYTAC - CONICET). Universidad Nacional de Córdoba (UNC).

*Correspondencia: rominabodoira@hotmail.com

35 a 44 - Efecto de la fermentación y la digestión gastrointestinal simulada en la generación de péptidos antioxidantes a partir de harina de arveja amarilla (pisum sativum)

Effect of fermentation and simulated gastrointestinal digestion on the generation of antioxidant peptides from yellow pea flour (pisum sativum)

Cipollone, M A¹, Tironi, V A ^{1*}.

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Crioteología de Alimentos (CIDCA) – (CCT La Plata-CONICET, CICPBA, UNLP) - 47 y 116 (1900) La Plata – Argentina maguscipollone@hotmail.com; vtironi@quimica.unlp.edu.ar

*Correspondencia: vtironi@quimica.unlp.edu.ar

45 a 51 - Actividad biológica del polisacárido de kefir (kefirán) en el contexto intestinal y su efecto en la salud del consumidor

Biological activity of kefir polysaccharide (kefirán) in the intestinal context and its effect on consumer health

Medrano Micaela^a, Gangoiti María Virginia^b, Simonelli Nicolas^a, Abraham Analía Graciela ^{a,c}

^a Centro de Investigación y Desarrollo en Crioteología de Alimentos (CIDCA); Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata – CONICET CCT La Plata – CIC. 47 y 116 (1900) La Plata- Buenos Aires, Argentina.

^b Laboratorio de Investigación en Osteopatías y Metabolismo Mineral (LIOMM) - Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. 50 y 116, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

^c Área Bioquímica y Control de Alimentos - Facultad de Ciencias Exactas- Universidad Nacional de La Plata. 47 y 115, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

*Correspondencia: Micaela Medrano: mmedrano@biol.unlp.edu.ar/ María Virginia Gangoiti: mvgangoiti@biol.unlp.edu.ar/

Nicolás Simonelli: nicosimonelli94@gmail.com/ Analía Graciela Abraham: aga@biol.unlp.edu.ar

4-Ing. Agrónomo (UNLP). Investigador IPAF Región Pampeana. Investigador Chacra Experimental Integrada (CEI) Gorina, MAIBA-INTA.

*Autores responsables de correspondencia: Email: mmedrano@biol.unlp.edu.ar

EFICACIA ANTIOXIDANTE DE EXTRACTOS DE SUBPRODUCTOS DE LA INDUSTRIA OLEAGINOSA EN ACEITE DE CHÍA Y EN MODELO DE EMULSIÓN O/W

ANTIOXIDANT EFFICACY OF EXTRACTS FROM OIL INDUSTRY BY-PRODUCTS IN CHIA OIL AND IN O / W EMULSION MODEL

Jalil Ramallo, M.V.1; Bertolino, C.L.1; Martinez, M.L.12; Maestri, D.M12; Bodoira, R.M.3*

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos (ICTA). Facultad de Ciencias Exactas. Físicas y Naturales (FCEyN). Universidad Nacional de Córdoba (UNC).

² Instituto Multidisciplinario de Biología Vegetal (IMBIV - CONICET). Universidad Nacional de Córdoba.

³ Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos Córdoba (ICYTAC - CONICET). Universidad Nacional de Córdoba (UNC).

*Correspondencia: rominabodoira@hotmail.com

Resumen

Se estudiaron extractos secos (ES) ricos en compuestos fenólicos de tegumento de maní (ETM) y de harina de sésamo (EHS), obtenidos mediante agua-etanol subcríticos. Los mismos fueron evaluados como agentes antioxidantes en aceite de chía (Rancimat -100 °C) y en emulsión ácida O/W (40 °C-15 días), comparando su accionar con TBHQ. Previamente se caracterizaron mediante el contenido de fenoles totales (ETM: 520 y EHS: 120 mg AG/g ES); DPPH (EC50 ETM 4.97 y EHS 82.83 µg ES/mL); FRAP (EC50 ETM 0.36 y EHS 3.64 µg ES/mL) y β-caroteno-líneoico (%AA ETM 40.76 % y EHS 22 %). En presencia de ETM, la estabilidad del aceite de chía aumentó significativamente (75-85 %) y la respuesta fue dependiente de la concentración. En el ensayo de almacenamiento de las emulsiones O / W, el control sin ningún antioxidante alcanzó un índice de peróxidos (IP) de 86 meq O₂ / kg de aceite a los 15 días, mientras que las emulsiones con ETM apenas superaron 15 meq O₂ / kg. Utilizando 6000 ppm de ETM se disminuyó la velocidad de reacción más de un 50 %. En el caso de EHS, aumentó la estabilidad del aceite de chía, en menor proporción que el ETM (52-59 %), sin embargo en emulsiones O/W demostró un comportamiento prooxidante. Los diferentes resultados en ambas matrices pueden justificarse por el efecto del pH y la composición característica de cada extracto. La extracción con agua-etanol subcríticos del tegumento de maní puede proporcionar extractos ricos en compuestos fenólicos con uso potencial como antioxidante natural de aceite de chía libre y emulsionado en solución ácida.

Palabras claves: Subproductos industria oleaginosa, valor agregado, tegumento de maní, expeler de sésamo, extracción subcrítica, antioxidantes naturales, aceite de chía, emulsión O/W.

Abstract

Dry extracts (DE) rich in phenolic compounds of peanut skin (PSE) and sesame cake (SCE), obtained by subcritical water-ethanol were studied. They were evaluated as antioxidant agents in chia oil (Rancimat -100 °C) and in O / W acid emulsion (40 °C-15 days), comparing their action with TBHQ. Previously they were characterized by the total phenols content (PSE: 520 and SCE: 120 mg GA / g DE); DPPH (IC50 PSE 4.97 and SCE 82.83 µg DE / mL); FRAP (IC50 PSE 0.36 and SCE 3.64 µg DE / mL) and β-carotene-linoleic (PSE 40.76% and SCE 22%). In the presence of PSE, chia oil stability increased significantly (75-85%) and the response was concentration dependent. In the storage test of O / W emulsions, the control without any antioxidant reached and peroxide index of 86 meq O₂ / kg oil at 15 days, while the emulsions with PSE barely exceeded 15 meq O₂ / kg. Using 6000 ppm PSE the reaction rate was decreased more than 50%. In the case of SCE, the stability of chia oil increased, in a lower proportion than PSE (52-59%), however, in O / W emulsions it showed a pro-oxidant behaviour. These different results in both matrices can be justified by the pH effects and the extracts composition. Extraction with subcritical water-ethanol from peanut skin can provide extracts rich in phenolic compounds with potential use as a natural antioxidant of free chia oil and emulsified in acidic solution.

Keywords: Oil industry by-products, add value, peanut skin, sesame cake, subcritical extraction, natural antioxidants, chia oil, O/W emulsions.

Introducción

En la actualidad algunos procesos industriales son altamente ineficientes considerando el volumen de residuos, principalmente de naturaleza orgánica que generan. En este contexto, para limitar la producción y acumulación de corrientes de desecho de alimentos, una opción es utilizarlos tanto como sea posible y darles un valor agregado. Por ejemplo, a través de la recuperación de moléculas biológicamente activas que pueden ser aprovechadas en diferentes áreas de aplicación (salud, agricultura, alimentos, cosmética, etc) (Nazzaro et al., 2018).

Dentro de los compuestos bioactivos, los fenólicos ocupan un lugar importante ya que representan una alternativa a los antioxidantes (AOs) sintéticos (BHA, el BHT y TBHQ), que están siendo reevaluados considerando sus efectos en el sistema endócrino (Pop et al., 2013) y una posible acción carcinogénica (Gharavi et al., 2007; Eskandani et al., 2014). El uso de AOs es el método más efectivo, conveniente y económico (Shahidi & Zhang, 2015) entre los diversos empleados para evitar los procesos de oxidación en alimentos que contienen lípidos.

Los procesos de oxidación, que son más rápidos en matrices más insaturadas como el aceite de chía (un 60 % de α -linolénico - Ayerza & Coates, 2009), disminuyen la calidad nutricional por pérdida de ácidos grasos esenciales y de actividad vitamínica, alteran las propiedades organolépticas y generan productos potencialmente tóxicos (Dobarganes & Márquez-Ruiz, 2003). A su vez, los lípidos de la dieta, se consumen con frecuencia como emulsiones lo que aumenta su susceptibilidad a la oxidación debido a la gran área interfacial entre la fase lipídica y la fase acuosa. Además, en comparación con un aceite libre, en una emulsión existen múltiples factores que afectan el proceso, como ser; el pH, el tamaño de gota, la viscosidad, el tipo y cantidad de emulsionante, el proceso de homogenización, los prooxidantes como los metales de transición presentes en la fase acuosa, entre otros (Jacobsen, 2016).

Existe entonces un gran interés en AOs de fuentes naturales (Wu et al., 2019), así como desde un punto de vista sustentable, de los que se obtienen a partir de residuos de la industria tales como los expellers de extracción de aceite (Bolling et al., 2010; Terpinc et al., 2012; Zhao et al., 2012), cáscaras y pieles de diferentes frutos (Baino et al., 2014; Barba et al., 2016; Banerjee et al., 2017; Caporaso et al., 2017; Lai et al., 2017). Se ha demostrado además que la extracción mediante flúidos subcríticos utilizando solventes GRAS (Generally Recognized As Safe), es una tecnología más limpia, rápida y segura que los métodos de extracción convencionales como Soxhlet y maceración con solventes orgánicos (Abdelmoez et al., 2014; Todd & Baroutian, 2017; Bodoira et al., 2017ab; Ko et al., 2014).

En Argentina, la industria manisera es de gran importancia, principalmente en la economía regional de la provincia de Córdoba. Como consecuencia de la operación de blanchado se genera una corriente residual de tegumento de maní (TM) que corresponde al 3 % del peso inicial (Lorenzo et al., 2018). Las semillas de sésamo por su parte, en el territorio argentino son producidas en menor cantidad, pero la producción de este aceite a gran escala ocupa el octavo lugar en el mercado mundial de aceites debido a su alto contenido lipídico (Bodoira et al., 2017a). La misma se realiza mediante tecnología de prensado (Martínez et al., 2013) resultando la masa sólida en un expeller o torta que, cuando se deslipidiza totalmente y se muele, se denomina harina de sésamo (HS).

Múltiples estudios han demostrado que tanto en el TM (Nepote et al., 2005; Wang et al., 2007; Ballard et al., 2010; Larrauri et al., 2016; Bodoira et al., 2017b), como en la HS (Suja et al., 2005; Terpinc et al., 2012; Kenari et al., 2014 Bodoira et al., 2017a), se encuentran cantidades considerables de compuestos fenólicos con capacidad antioxidante.

Existen incluso investigaciones previas que han probado extractos de TM (ETM) para mantener la calidad y detener o retrasar los procesos de oxidación de lípidos en diferentes matrices alimenticias (Nepote et al., 2002; 2004; O'Keefe & Wang 2006; Yu et al., 2010; De Camargo et al., 2012; 2017; Larrauri et al., 2012; Sichiatti Munekata et al., 2015; 2016), principalmente en productos cárnicos (Lorenzo et al., 2018). Además, algunos autores informaron ciertos efectos antimicrobianos de los ETM (Sarnoski, et al., 2012; Pizzolitto et al., 2013; Peng et al., 2015; De Camargo et al., 2017; Bodoira et al., 2019) que se suman a los efectos AOs y generan ventajas obvias a un aditivo alimentario. Incluso un trabajo reciente con el mismo ETM usado en este trabajo demuestra, mediante estudios in vivo, que no posee toxicidad alguna (Rossi et al., 2020).

En cuanto a extractos de HS (EHS) aplicados en sistemas alimenticios, si bien existe menor evidencia que para ETM, se reportó que pueden estabilizar los aceites de soja, girasol y cártamo (Bahmaei & Peyman, 2012; Mohdaly, et al., 2011; Suja et al. 2004) así como la mantequilla de oleína (Nadeem et al., 2014) de manera más eficiente que el BHT.

Por lo tanto, no hay antecedentes del efecto de estos extractos sobre la estabilidad de un aceite muy insatura-

do como el de chía, ni sobre el efecto en un sistema de tipo emulsión. Este último representa un sistema estratégico para incluir nutrientes relevantes en diversas matrices dietéticas. El objetivo de este trabajo fue evaluar la efectividad de extractos secos de estos subproductos, obtenidos mediante flúidos subcríticos, sobre la estabilidad oxidativa de aceite de chía libre y en un modelo de emulsión ácida de tipo O/W.

2. Materiales y métodos

2.1 Acondicionamiento de las matrices y extracción con flúidos subcríticos

El TM se obtuvo de maní tipo Runner como subproducto del proceso de blanqueo industrial típico (90 °C, 10 min). Las semillas de sésamo se obtuvieron de plantaciones comerciales ubicadas en la provincia de Salta.

Se llevó a cabo inicialmente una limpieza manual al TM y luego con un tamiz automático (EJR 2000 Zonytest, Argentina) se eliminaron harinas indeseadas. Las semillas de sésamo, primeramente se desgrasaron en forma parcial utilizando una prensa de tornillo a escala piloto (Komet, modelo CA 59 G, Alemania) siguiendo las condiciones de Martínez et al. (2017). Posteriormente en ambas matrices, se eliminó posibles grasas remanentes mediante Soxhlet, (n-hexano-6 h), se molieron y tamizaron a fin de obtener un tamaño de partícula uniforme (0.5 mm).

Para la extracción se utilizó el método de flúidos subcríticos con agua-etanol y un equipo semicontinuo con condiciones ya optimizadas en trabajos previos (Bodoira et al., 2017ab). Los extractos obtenidos fueron centrifugados (20 min- 9000 rpm), su solvente removido con un evaporador rotatorio a 40 °C y el remanente en liofilizador (Pfeiffer, Mod: DUO 5 M, Germany). Finalmente los extractos secos (ES) fueron almacenados a -20 °C en envases de vidrio color ámbar y en atmósfera de nitrógeno hasta el momento de su análisis.

2.2 Caracterización de los extractos secos de Tegumento de Maní y Harina de Sésamo

Para caracterizar a los ES, los mismos se re-suspendieron en metanol en concentraciones adecuadas para realizar las siguientes técnicas analíticas.

* Contenido de fenoles totales (CFT) según Singleton et al (1999), expresando los resultados en mg ácido gálico (AG)/mg ES.

* Capacidad de eliminación de radicales libres DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) según Apak et al. (2013), expresando los resultados como EC50 (concentración requerida en µg ES/mL para reducir a la mitad la concentración inicial del radical DPPH) y como equivalentes de Trolox en mmol Tx eq/g ES.

* Poder Reductor (FRAP) según Benzie & Strain (1996). Los resultados se expresaron como mmol Tx eq/g ES y como EC50 (concentración en µg ES/mL que causa un aumento del 50% de la absorbancia inicial).

* β-Caroteno-Linoleico: técnica basada en la capacidad de minimizar la pérdida de coloración del β-caroteno por oxidación en una emulsión con ácido linoleico. La determinación se realiza mediante mediciones espectrofotométricas en el tiempo (Marco, 1968) y la actividad antioxidante (%AA) del extracto se calcula según:

$$\%AA = [1 - ((AmT0 - AmT1) / (AcT0 - AcT1))] * 100$$

donde AmT0 es la absorbancia inicial de la muestra, AmT1 la absorbancia a los 120 min, y AcT0 y AcT1 las absorbancias del control. Finalmente los resultados se expresan como EC50 (concentración en µg ES/mL a la cual %AA es 50%) y como mmol Tx eq/g ES.

* Determinación del Coeficiente de partición (Log P): considerando la importancia de la solubilidad de un antioxidante en la fase continua o dispersa de una emulsión, se puede estimar el comportamiento lipofílico/hidrofílico de los extractos a través del cálculo de Log P, según Farhoosh et al. (2016). Cuando los valores de Log P son menores a cero, demuestran tendencia hacia un comportamiento hidrofílico debido a que la concentración de soluto predomina en la fase acuosa. De lo contrario, los resultados mayores a cero se corresponden con una mayor abundancia de soluto en la fase oleosa, y mientras mayor sea el valor numérico más fuerte es el carácter lipofílico.

2.3 Ensayo de estabilidad oxidativa en aceite de chía

Para probar la actividad antioxidante de ETM y EHS, se evaluó la estabilidad oxidativa del aceite de chía mediante el método de Rancimat (AOCS-2009 Cd 12b-92 e ISO 6886). Se utilizaron 3 g de aceite a 100 °C con un flujo de aire de 20 L/h. Los ES fueron añadidos con 150 µL de metanol en concentraciones seleccionadas

según ensayos previos (2000, 3000, 4000, 6000, 8000, 10000 ppm de ETM y 8000, 10000, 12000 y 14000 ppm de EHS). También se realizó un control negativo sin antioxidante (sólo con 150 µL de metanol) y un control positivo con 200 ppm de TBHQ (concentración máxima permitida por Código Alimentario Argentino). La estabilidad del aceite se determinó en términos de tiempo de inducción (TI) (h) y la efectividad de los extractos se expresó como factor de protección (FP):

$$FP = \frac{(\text{tiempo de inducción del aceite con antioxidante (horas)})}{(\text{tiempo de inducción del aceite sin antioxidante (horas)})}$$

2.4 Ensayo de estabilidad oxidativa en emulsión O/W de aceite de chía

Las emulsiones fueron realizadas siguiendo la metodología de Ospina et al. (2019), con algunas modificaciones. Se seleccionó un pH ácido de 3.5 para representar el típico de productos alimenticios ácidos, tales como mayonesa y algunas salsas. Los ES se solubilizaron en etanol/agua (3:2 v/v) y se homogeneizaron con 5 g de aceite de chía, 1 g de Tween 80 y 50 mL de buffer acetato de sodio 20 mM (pH 3.5) con un homogeneizador Ultraturrax (IKA T18, Alemania) operado a 18000 rpm durante dos minutos. La emulsión (en baño de hielo) se sometió a una segunda etapa de homogeneización con sonda ultrasónica (Modelo 150 V / T, Biologist, INC, EE. UU) operada a 40% de potencia. Las concentraciones finales fueron entre 4000 y 6000 ppm para ETM y entre 8000 y 12000 ppm para EHS, TBHQ a 200 ppm y un control negativo sin ningún antioxidante. Cada emulsión (por triplicado) en un frasco de vidrio ámbar (10 mL) cubierto con film, se incubaron en estufa a 40 ° C durante quince días.

Se tomaron muestras cada tres días y se midió el contenido de sus productos de oxidación extrayendo el aceite de chía con 30 mL de isooctano : 2-propanol (2:1 v/v). Luego se determinó la cantidad de peróxidos lipídicos (productos de oxidación primarios) según AOCS (2009) expresando los resultados como meq O₂/kg aceite. También se midió la cantidad de productos secundarios de oxidación, según el cálculo del índice de p-anisidina (Norma NMX-F-051-SCFI-2008).

La oxidación de los aceites vegetales sigue principalmente la cinética de medio orden y determinar la velocidad de formación de hidroperóxidos, es una medida de la velocidad de oxidación (Labuza, 1971) del aceite que puede usarse para comparar lo que sucede con este parámetro cuando añadimos AOs.

$$dY/dt = K_M \cdot Y^{(1/2)} \cdot [RH]$$

donde Y es la concentración de hidroperóxidos, t el tiempo de oxidación, K_M la constante de velocidad mixta (integrada por la constante de velocidad de iniciación, de propagación y de finalización) y [RH] es la concentración del sustrato lipídico. A partir de las ecuaciones de las curvas de velocidad de reacción para los distintos tratamientos (calculadas a partir de los valores de IP) se obtuvieron los valores de la pendiente de cada curva (K_M[RH₀]/2). Un punto importante es la consideración de que [RH₀] (concentración de aceite al tiempo 0) es constante en el tiempo de oxidación e igual para todos los tratamientos. De esta forma, se puede realizar directamente la relación entre las pendientes de cada tratamiento (K_M[RH₀]/2) y la del control negativo (K_MC[RH₀]/2), que multiplicada por 100 da el parámetro cinético K_M/K_MC% (donde K_M es la constante de velocidad mixta de la emulsión que contiene extracto y K_MC es la constante de velocidad mixta de la emulsión control sin antioxidante).

2.5 Análisis estadísticos

Los resultados fueron analizados por análisis de varianza (ANOVA). La normalidad de los datos se evaluó mediante la prueba de Shapiro-Wilk. Las comparaciones entre tratamientos se determinaron mediante la prueba de Fisher. Todos los análisis se realizaron con INFOSTAT / Professional 2014 (FCA-UNC, Argentina). Los tratamientos se realizaron por triplicado y se consideraron significativamente diferentes a valores de p < 0.05.

Resultados y discusión

Caracterización de los extractos secos de Tegumento de Maní y Harina de Sésamo

En la Tabla 1 se muestran los resultados sobre capacidad antioxidante y contenido de fenoles totales (CFT) para ambos extractos. Al comparar el accionar antioxidante entre ellos, en todas las mediciones realizadas el

ETM es significativamente más eficiente que el EHS. El CFT es aproximadamente cuatro veces más en el ETM que en EHS. También lo fue, y en mayor medida, la eficacia para interrumpir la secuencia de reacciones de oxidación. Comparando los valores de EC50 se observa que se requiere 16 veces mayor cantidad de EHS que de ETM para reducir la concentración del radical DPPH a la mitad; y 10 veces mayor proporción para lograr el mismo poder reductor según la técnica FRAP. En cuanto a los valores de β -caroteno-linoleico, se requiere aproximadamente seis veces más de EHS que de ETM para conseguir el 50 % de actividad contra la oxidación por parte de peróxidos lipídicos en emulsión.

Las técnicas utilizadas miden capacidades diferentes: atrapamiento de radicales libres (β -caroteno-linoléico y DPPH) o poder reductor (FRAP). Tanto en DPPH como FRAP el mecanismo de transferencia de electrones (TE) es el dominante, mientras que en β -caroteno-linoleico lo es el mecanismo de transferencia de hidrógenos (TH). Observando los resultados en equivalentes de trolox (tabla 1) ya que las EC50 no son comparables entre técnicas, se evidencia que existe mayor eficacia antioxidante en esta última técnica, demostrando que el mecanismo TH es dominante para ambos extractos y dejando en evidencia que en emulsión ambos se muestran efectivos, aunque el ETM mucho más. A su vez si comparamos técnicas con el mismo mecanismo químico de transferencia (TE) como DPPH y FRAP, el poder reductor parece ser la capacidad dominante cuando de este mecanismo se trata. Esto último se da en ambos extractos, siendo los milimoles de trolox equivalentes para FRAP un 28% más alto que para DPPH en ETM y un 44% más alto en EHS.

Si comparamos con patrones y AOs sintéticos de referencia, Ospina et al. (2019) con la técnica DPPH informaron valores de 3.49 mmol Tx eq/g para TBHQ y de 1.63 mmol Tx eq/g para α -tocoferol. Podemos evidenciar que los valores obtenidos para ETM en este trabajo (2.57 mmol Tx eq/g ES) fueron superiores a los del α -tocoferol, no así respecto al AO sintético TBHQ, el secuestrador de radicales libres por excelencia. El caso de EHS muestra una capacidad muy inferior (0.29 mmol Tx eq/g ES) a los AOs sintéticos usados por estos autores.

En cuanto al CFT del ETM (520 mg AG/g ES), es un resultado intermedio comparado con los obtenidos en trabajos previos con este tegumento. Braga et al., (2016) produjeron un extracto liofilizado (mediante UAE con etanol al 80 % y posterior concentrado) con un CFT de 404.4 mg AG/g, mientras que Constanza et al. (2012) lograron un extracto secado por atomización que alcanzó un CFT de 712 mg AG/g. En cuanto al ensayo de DPPH para ETM resultaron necesarios sólo 4.96 μ g ES/mL para reducir la concentración inicial del radical un 50 %, mientras que Larrauri et al. (2016) mostraron un valor inferior (2.01 μ g ES/mL), aunque con extractos purificados. Braga et al., (2016) por su parte, informan un valor considerablemente mayor de concentración necesaria (20 μ g ES/mL). El ensayo de FRAP fue menos estudiado en trabajos previos con ETM. En este estudio resultó en un valor de 3.58 mmol eq Tx/g ES, el cual supera ampliamente al reportado por De Camargo y colaboradores (2017) (0.45 mmol eq Tx/g ES), utilizando maceración con acetona como solvente de extracción.

En cuanto a EHS, el valor de CFT (120 mg AG/g ES) fue el doble al informado por Peschel et al. (2007) (65 mg AG/g ES) utilizando maceración con agua a 60 °C. Por otra parte Kenari et al. (2014), utilizando UAE y etanol como solvente de extracción, obtuvieron también un valor inferior (83 mg AG/g ES), así como Suja et al. (2005) y Mohdaly et al. (2013). Estos últimos autores, evaluaron también la capacidad antioxidante por DPPH de EHS obtenidos a partir de maceración, alcanzando un %inh = 46 % para 200 μ g ES/mL, valor casi duplicado por los EHS del presente trabajo (85 % inh).

Finalizando la caracterización de los ES y en cuanto a su solubilidad, en la Tabla 1 se muestran los resultados del coeficiente de partición a pH 3.5 y 5.5. Los valores negativos indican que ambos ES poseen características hidrófilas. A pH 5.5, no hay diferencias entre ambos, sin embargo cuando el pH disminuye a 3.5 la hidrofiliidad del EHS también lo hace, diferenciándose del Log P del ETM, el cual no se ve afectado. Si bien mantienen su lipofobicidad, se observa una tendencia tanto en AOs sintéticos (Ospina et al., 2019) como en EHS a aumentar su hidrofiliidad a medida que se incrementa el pH.

Estabilidad oxidativa en aceite de chía

En la Figura 1 se expresan los resultados del ensayo en Rancimat como Factor de Protección (FP) a las distintas concentraciones (ppm) de ambos extractos en aceite de chía. El aceite de chía sin ningún agregado

antioxidante posee un tiempo de inducción (TI) de 3.26 h, al cual se le atribuye un FP = 1. Este TI fue incrementado en todos los ensayos con aceite aditivado. En particular con ETM el FP aumenta con la concentración, mostrando un incremento máximo de 85.5% respecto del control para la concentración de 8000 ppm (FP = 6.89); luego de este valor no se encuentran diferencias significativas con la concentración máxima probada (10000 ppm).

Respecto al control positivo (200 ppm TBHQ) resultó en un incremento de 79.37%, equivalente a utilizar 3000 ppm de ETM. En contraste, Nepote et al (2002) no logró igualar ni superar al AO sintético BHT en un ensayo de oxidación a 60°C con aceite de girasol aditivado con ETM. Así como De Camargo et al., (2012) en Aceite de soja con Rancimat, obtuvieron un TI de 17.34 h con TBHQ (200 ppm), 6.47 h con BHT (100 ppm) y de 7.3 con ETM (400 ppm) demostrando este último un efecto ligeramente superior al BHT pero muy inferior al TBHQ.

Comparando con bibliografía previa en aceite de chía, se evidencia que el desempeño del ETM fue superior al de otros AOs de origen natural, como el palmitato de ascorbilo (PA) con un FP de 4.5 a 5000 ppm (Ixtaina et al. 2012) y de 3.64 utilizando 200 ppm de este AO en combinación con 8000 ppm de extracto de romero (Bodoira et al., 2017c).

Por su parte, los tratamientos con EHS no lograron un FP tan elevado, 8000 ppm apenas duplicaron el TI del control. Además, a diferencia del ETM, no se muestra una variación con significancia estadística del FP con respecto a la concentración de extracto. Los resultados coinciden con Bahmaei & Peyman (2012) que mediante Rancimat obtuvieron un TI de aceite de soja sin aditivar de 7.93 h y de 9.53 y 8.85 con 2000 ppm de EHS etanólico y metanólico respectivamente. Por otra parte, todas las concentraciones probadas de EHS demostraron una efectividad significativamente inferior al antioxidante sintético TBHQ (Figura 1). Estos resultados concuerdan con otros estudios con diferentes aceites y tipos de ensayos de oxidación en estufa (Suja et al., 2004; Mohdaly et al., 2011) en los cuales tampoco el EHS, obtenido con Soxhlet utilizando metanol, pudo equiparar el efecto del TBHQ aunque sí el del BHT.

La capacidad antioxidante está muy relacionada con la estructura química de un compuesto (Olsowy et al., 2019) y cuando de un extracto se trata, se relaciona desde ya con su composición química. Respecto a la composición relativa de ETM y EHS utilizados en este trabajo, se detalló en trabajos previos (Bodoira et al., 2017b; 2019). En particular en el ETM son abundantes los taninos condensados también llamados proantocianidinas, un tipo de polifenoles que poseen reconocidas propiedades farmacológicas y antioxidantes (Rauf et al., 2019). En particular están presentes proantocianidinas del tipo dímeros derivados de la catequina y epicatequina (procianidinas). Estas moléculas oligoméricas demostraron ser más efectivos AOs que sus equivalentes monómeros de catequina, así como también superiores a la Vitamina C (Spranger et al., 2008). Dentro de los dímeros de procianidinas hay dos tipos (A y B) de acuerdo al tipo de unión interflavan, siendo el Tipo-A el predominante en el ETM (Oldoni et al., 2016; Bodoira et al., 2017b). Dong et al., (2013) demostraron que ambos tipos tienen alta capacidad antioxidante y dependiente de la concentración, sin embargo las Tipo-B son más efectivas en medio acuoso, mientras que las Tipo-A lo son en sistemas oleosos y en tejidos.

También se destaca en el ETM la presencia de ciertos flavonoides, entre ellos; flavanoles como la catequina y epicatequina, flavonoles como la quercetina y el isorhamnetin, flavonas como luteolina y flavanonas como naringenina (Bodoira et al., 2017b). Todos estos flavonoides comparten ciertas características en su estructura química que los hace donadores de H por excelencia (Olsowy et al., 2019). Además también se puede relacionar la estructura con la capacidad de quelar metales, esta es favorecida por la proximidad de grupos hidroxilo con grupos carbonilo del mismo o distinto anillo (Olsowy et al., 2019), lo que sucede por ejemplo en naringenina, luteolina, isorhamnetin, quercetina y rutina, este último un flavonol glicosidado también presente en el ETM (Bodoira et al., 2017b).

En el EHS en cambio, se encuentran mayormente lignanos (sesaminol, sesamolol, diasesamina, sesamolina) (Dar et al., 2013; Bodoira et al., 2019) a los cuales se les atribuye también propiedades nutricionales y AOs (Gouveia et al., 2016). También con cierta abundancia se reportan ácidos hidroxicinámicos como el ferúlico, diferúlico y dicafeico (Bodoira et al., 2019), reconocidos AOs también (Olsowy et al., 2019). Sin embargo, en el EHS los compuestos con mayor abundancia son del tipo glicosidados; como diglucósido y monoglucósido

de sesaminol y epicatequina 3-O galato. La glicosidación reduce considerablemente la capacidad antioxidante (Olsow et al., 2019) y salvo por el ácido dicafeico no se evidencia la presencia de compuestos con capacidad quelante. Por otra parte también está presente una procianidina dimérica del Tipo-B (Bodoira et al., 2019), que como mencionamos previamente son más efectivas en medio acuoso que en oleoso (Dong et al., 2013).

Estas características en cuanto a la composición de ambos extractos podrían explicar en parte no sólo las diferencias demostradas por las técnicas *in vitro*, sino también la efectividad superior en aceite de chía del ETM, incluso a más bajas concentraciones que el EHS. Es importante resaltar también que las concentraciones probadas son altas respecto a AOs sintéticos porque se trata de extractos complejos en donde la concentración real de bioactivos expresada como mg AG/ kg aceite (datos no mostrados) es aproximadamente 50% más baja en ETM y 85% más baja en EHS (8000 ppm representan 4000 mg AG/kg aceite en ETM y 1000 mg AG/kg aceite en EHS).

Estabilidad oxidativa de aceite de chía en emulsión O/W

En cuanto al índice de peróxidos (IP) (Figura 2), el nivel no detectado al T0 demuestra que los procesos, tanto de homogenización en la preparación de la emulsión como la extracción del aceite de chía, no afectan a este último en cuanto a su estado de oxidación. Se evidencia que los tratamientos con ETM se mantuvieron en valores bajos de oxidación: con las tres concentraciones probadas se logró mantener un IP por debajo de 15 meq O₂/kg de aceite (límite establecido por el Código Alimentario Argentino) hasta el día 15, sin diferencias significativas entre dichas concentraciones (Tabla 2). A diferencia de lo sucedido en aceite (Figura 1) el efecto antioxidante del ETM no mostró dosis dependencia en emulsión. En cambio el control sin ningún AO superó los 15 meq O₂/kg luego del tercer día y el control positivo (TBHQ) lo hizo en el noveno día de almacenamiento.

Como mencionamos la composición del ETM tiene varios componentes, tanto dentro del grupo de los flavonoides como de las procianidinas, que la bibliografía reporta como excelentes dadores de H y quelantes de metales. De hecho dentro de las procianidinas, las de tipo-A fueron las más eficaces en sistemas oleosos (Dong et al., 2013). Además respecto al pH, Wood et al (2002) no encontraron diferencias significativas en la actividad antioxidante de extractos de piel de uva, ricos en las mismas procianidinas que ETM, a diferentes pH. Es decir estos compuestos parecen no verse afectados por las condiciones ácidas de la emulsión ensayada.

Por el contrario el EHS mostró un efecto claramente prooxidante a la más baja concentración probada (6000 ppm) (Figura 2). Desde el sexto día de ensayo, este tratamiento mostró significativamente mayor oxidación que el control negativo, mientras que 8000 y 10000 ppm no se diferenciaron de este significativamente hasta el final del ensayo, es decir no mostraron efecto alguno (Tabla 2). No han sido reportados este tipo de efectos del EHS en trabajos previos, Nadeem et al. (2014) en cambio, obtuvieron resultados positivos pero en una emulsión del tipo W/O.

Respecto a comportamientos prooxidantes de compuestos fenólicos, varios estudios han demostrado que bajo ciertas condiciones tales como: altas concentraciones, cambios en el pH y la presencia de metales de transición; los polifenoles pueden exhibir este comportamiento (Olsow et al., 2019). También su estructura química tiene influencia en su potencial actividad prooxidante (Yordi et al., 2012). En particular, Zhen et al (2008) informaron efecto prooxidante de ácidos hidroxicinámicos, como el ferúlico y el caféico, y Zhou et al (2013) de la epicatequina 3-Galato en emulsiones alimenticias, estos compuestos poseen alta abundancia relativa en el EHS usado en este trabajo (Bodoira et al., 2019). Zhou et al (2013) demostraron que en emulsiones O/W de aceite de lino con bajo pH (2-4), la epicatequina 3-Galato tuvo un efecto prooxidante a bajas concentraciones (5-100 µM), mientras que a 500 µM no presentó ninguna diferencia respecto al control, es decir un resultado muy similar a lo obtenido con EHS en este trabajo.

El comportamiento prooxidante observado, también podría ser explicado por un efecto del emulsionante sobre los compuestos del EHS. Huang y Frankel (1997) han reportado que el Tween 20 indujo a las catequinas del té, al ácido gálico y al propil galato a actuar como prooxidantes. Lo que sucede es que el emulsionante es capaz de atrapar aire y los compuestos fenólicos se oxidan, ya sea por la presencia de oxígeno o de trazas de metales provenientes del aceite.

Respecto a los productos de oxidación secundarios (Tabla 2), recién aparecen en todos los casos a partir del tercer día de almacenamiento, excepto para ETM a 6000 ppm que mantuvo un nivel no detectado hasta el sexto día de almacenamiento. Mientras que el EHS a la misma concentración mostró la mayor generación de productos de oxidación secundarios, superando incluso al control negativo desde el tercer día.

La efectividad del ETM en mantener la calidad oxidativa de una aceite altamente insaturado y emulsionado puede compararse con la reportada previamente por este extracto en otras matrices alimenticias complejas. Por ejemplo, Yu et al (2010) demostraron que el ETM es tan efectivo como 200 ppm de BHT o BHA en carne molida, Larrauri et al. (2012) elaboraron salame aplicando un ETM purificado y con un alto CFT (967.54 mg AG/g) que consiguió disminuir la formación de hidroperóxidos prácticamente un 80%. Sichetti Munekata et al (2015) por su parte, ensayaron ETM en empanadas de pollo consiguiendo retrasar la oxidación un 95%, y en empanadas de oveja (Sichetti Munekata et al., 2016) logrando igualar el accionar del BHT. Por su parte, De Camargo et al. (2017), en un sistema modelo de pescado, informaron que el ETM resultó más efectivo que el BHT.

Finalmente, a partir de las ecuaciones de las curvas de velocidad de reacción para los distintos tratamientos (calculadas a partir de IP y todas con R^2 superior a 0.9), se obtuvieron los valores de la pendiente de cada curva ($KM[RH0]/2$) con los que se determinó $KM/KMC\%$ (Tabla 3). Los parámetros cinéticos superiores al 100% que se observan para las emulsiones con distintas concentraciones de EHS, demuestran que todas tienen un efecto prooxidante en cuanto a la velocidad de reacción, pero este efecto es significativamente mayor cuando el extracto está a la menor concentración utilizada. Se evidencia también que el TBHQ, si bien logra disminuir el parámetro cinético obteniendo un valor de 74.45 %, no llega a ser una diferencia significativa respecto al control. En cambio, con ETM el valor del parámetro disminuye más de la mitad respecto al del control, sin mostrar diferencias significativas entre las distintas concentraciones (Tabla 3).

Conclusiones

Se abordó el poder antioxidante de dos extractos obtenidos de corrientes residuales de la industria oleaginosa: el tegumento de maní (TM) y la harina de sésamo (HS). La realización de este trabajo resulta ser un antecedente valioso para la potencial implementación de alternativas antioxidantes (AOs) naturales con notables ventajas tanto desde el punto de vista nutricional, de seguridad alimentaria y ambiental. Así, no solo se colabora con la reducción de subproductos, se le da un valor agregado a los mismos y se ofrece una alternativa a los AOs de origen sintético, tan cuestionados actualmente tanto por la literatura científica como por los mismos consumidores.

Los extractos (E) obtenidos por flúidos subcríticos demostraron, mediante variadas técnicas analíticas in vitro, tener buena capacidad antioxidante. Sin embargo, existió una marcada superioridad en la eficacia del ETM frente al EHS, siendo posiblemente su composición química dominada por dímeros de catequina (pro-cianidinas) la razón de dicha diferencia. Respecto a la eficacia en matrices alimenticias, se concluyó que ETM resultó muy efectivo en el retraso de los procesos de oxidación en la concentración más baja probada tanto en aceite de chía a granel como en emulsión ácida del tipo O/W. Incluso mostró en ambos sistemas eficacia superior al TBHQ.

En el caso del EHS ciertos compuestos presentes en su composición, no solo son menos efectivos AOs si no también más susceptibles a volverse prooxidantes en condiciones ácidas, así como posiblemente exista una influencia del emulsionante con algunos compuestos de la matriz. Todo ello puede explicar su comportamiento ligeramente antioxidante en aceite a granel y prooxidante en emulsión ácida de tipo O/W.

Aunque en este trabajo se utilizó una emulsión modelo, puede servir para predecir lo que sucedería en una emulsión ácida real, como mayonesas o salsas. Sin embargo, debería profundizarse en estudios relacionados ya que son muchos los factores que intervienen en el proceso oxidativo en este tipo de sistemas complejos. Por otra parte es importante resaltar que el aceite utilizado en este trabajo, al ser altamente insaturado, demuestra la potencialidad del ETM para estabilizar este tipo de ácidos grasos tan susceptibles y así generar alternativas para incorporarlos en la dieta con los beneficios a la salud que implicaría tal adición.

Agradecimientos

Al instituto de ciencia y tecnología de los alimentos (ICTA) de la Universidad Nacional de Córdoba y al instituto de ciencia y tecnología de los alimentos Córdoba (ICYTAC-CONICET).

Tabla 1: Actividad antioxidante, contenido de fenoles totales (CFT) y coeficiente de partición (Log P) del extracto de tegumento de maní (ETM) y de harina de sésamo (EHS).

	<i>Extracto</i>	
	ETM	EHS
CFT (mg AG/g ES)	520 ^a ± 40,01	120 ^b ± 10,00
<i>Actividad Antioxidante</i>		
DPPH		
EC50 ^a (μg ES/mL)	4,96 ^a ± 0,06	82,83 ^b ± 0,01
mmol Tx eq/g ES	2,57 ^a ± 0,19	0,29 ^b ± 0,06
FRAP		
EC50 ^b (μg ES/mL)	0,36 ^a ± 0,02	3,64 ^b ± 0,28
mmol Tx eq/g ES	3,59 ^a ± 0,55	0,51 ^b ± 0,07
β-Caroteno-Linoleico		
EC50 ^c (μg ES/mL)	82,83 ^a ± 8,64	471,67 ^b ± 16,97
mmol Tx eq/g ES	14,49 ^a ± 2,29	1,85 ^a ± 0,72
Coeficiente de partición (Log P)		
pH 3.5	-1,19 ^a ± 0,001	-1,07 ^a ± 0,003
pH 5.5	-1,21 ^a ± 0,001	-1,25 ^b ± 0,004

Valores con letra diferente son significativamente diferentes (p>0,05). AG: Ácido Gálico; EC50a: concentración a la cual el radical DPPH se reduce un 50%; EC50b: concentración a la cual la absorbancia inicial aumenta un 50%; EC50c: concentración a la cual la AA% es 50%; ES: Extracto seco; Tx Eq: Trolox equivalentes.

Tabla 2: Índice de peróxidos y p- Anisidina en ensayo de almacenamiento (40°-15 días) de emulsión O/W de aceite de chía con distintas concentraciones (ppm) de extracto tegumento de maní (ETM), de harina de sésamo (EHS) y TBHQ.

Tratamiento	T ₀	1 DÍA	3 DÍAS	6 DÍAS	9 DÍAS	12 DÍAS	15 DÍAS
[ppm]		Índice de Peróxidos (meq O₂/kg aceite)					
Control	ND	7,33 ^f ±0,27	12,17 ^d ±0,00	18,03 ^c ±1,81	32,51 ^c ±5,86	61,33 ^c ±0,59	112,63 ^{bc} ±36,65
ETM							
[4000]	ND	1,05 ^b ±0,28	2,32 ^{ab} ±1,57	7,27 ^{ab} ±2,94	7,01 ^a ±2,89	12,33 ^a ±3,82	23,13 ^a ±0,00
[6000]	ND	0,68 ^{ab} ±0,04	0,79 ^a ±0,19	3,33 ^a ±0,93	3,25 ^a ±0,00	10,19 ^a ±0,65	15,09 ^a ±2,04
[8000]	ND	0,03 ^a ±0,00	1,19 ^a ±0,13	3,40 ^a ±0,02	10,41 ^a ±0,97	10,30 ^a ±0,45	16,35 ^a ±2,04
EHS							
[6000]	ND	3,76 ^d ±0,00	16,58 ^d ±3,92	58,96 ^d ±8,23	78,07 ^e ±4,01	112,81 ^d ±12,55	242,59 ^d ±24,22
[8000]	ND	4,84 ^c ±0,41	6,59 ^c ±1,41	16,88 ^c ±1,80	43,69 ^d ±0,00	64,54 ^c ±0,00	119,22 ^{bc} ±0,00
[10000]	ND	2,47 ^c ±0,18	6,31 ^b ±0,05	18,16 ^c ±3,96	33,34 ^c ±0,82	73,77 ^c ±9,56	132,33 ^c ±0,00
TBHQ [200]	ND	4,57 ^e ±0,19	6,84 ^c ±0,37	11,79 ^{bc} ±2,20	22,40 ^b ±1,51	36,93 ^b ±0,80	56,47 ^{ab} ±14,21
		Índice de p-Anisidina (%)					
Control	ND	ND	0,24 ^a ± 0,02	10,4 ^{ab} ± 2,21	8,14 ^{ab} ± 0,31	11,43 ^{ab} ± 1,27	30,02 ^{ab} ± 0,00
ETM							
[4000]	ND	ND	0,21 ^a ± 0,30	8,14 ^{ab} ± 1,71	3,29 ^a ± 0,93	10,91 ^{ab} ± 2,52	13,44 ^a ± 0,00
[6000]	ND	ND	ND	8,11 ^{ab} ± 0,11	6,99 ^{ab} ± 0,55	10,22 ^a ± 3,00	10,74 ^a ± 1,85
[8000]	ND	ND	0,40 ^a ± 0,32	3,29 ^a ± 2,29	10,1 ^{ab} ± 5,43	10,15 ^a ± 1,91	7,64 ^a ± 0,00
EHS							
[6000]	ND	ND	9,4 ^b ± 4,05	15,10 ^b ± 1,09	18,62 ^b ± 4,29	23,8 ^c ± 2,97	49,6 ^b ± 0,00
[8000]	ND	ND	2,48 ^a ± 1,08	8,17 ^{ab} ± 4,04	10,31 ^{ab} ± 0,0	12,65 ^{abc} ± 0,0	22,25 ^{ab} ± 0,00
[10000]	ND	ND	3,2 ^{ab} ± 1,84	10,2 ^{ab} ± 0,19	7,05 ^{ab} ± 1,00	21,95 ^{bc} ± 2,91	26,53 ^{ab} ± 0,00
TBHQ [200]	ND	ND	0,53 ^a ± 0,14	4,97 ^a ± 0,22	4,85 ^a ± 0,17	11,60 ^{ab} ± 3,21	13,52 ^a ± 3,06

1

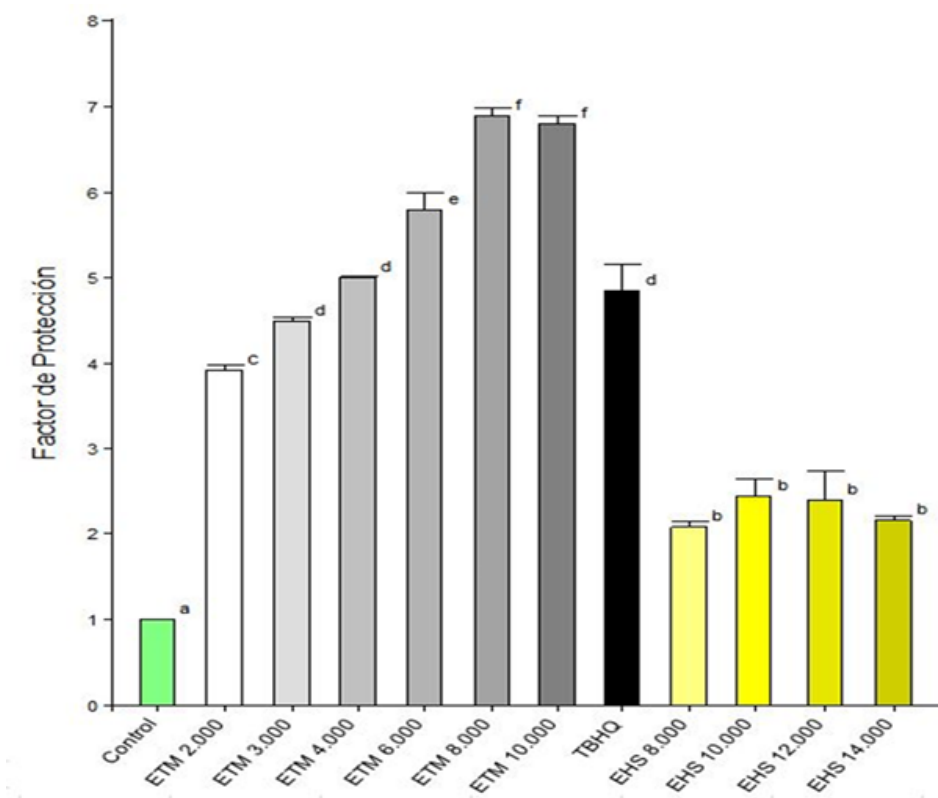
Valores con letra diferente son significativamente diferentes (p>0,05). ND: No detectado

Tabla 3: Velocidad de reacción (KM. [RHo]/2) expresada como pendiente de la recta y parámetro cinético (KM/KMC%) para el índice de peróxidos en ensayo de almacenamiento de emulsión O/W de aceite de chía con distintas concentraciones (ppm) de extracto tegumento de maní (ETM), de extracto de harina de sésamo (EHS) y TBHQ.

Tratamiento [ppm]	(K .[R H]) 2	K TK %
Control	0,025 ^c ± 0,003	100 ^{cd}
ETM		
[4000]	0,011 ^a ± 0,001	46,43 ^{ab} ± 3,79
[6000]	0,010 ^a ± 0,000	40,01 ^a ± 7,19
[8000]	0,012 ^a ± 0,000	46,73 ^{ab} ± 5,25
EHS		
[6000]	0,039 ^c ± 0,000	157,99 ^c ± 19,63
[8000]	0,028 ^{cd} ± 0,000	112,01 ^d ± 16,4
[10000]	0,030 ^{fd} ± 0,001	120,46 ^d ± 19,05
TBHQ [200]	0,018 ^b ± 0,002	74,45 ^{bc} ± 18,46

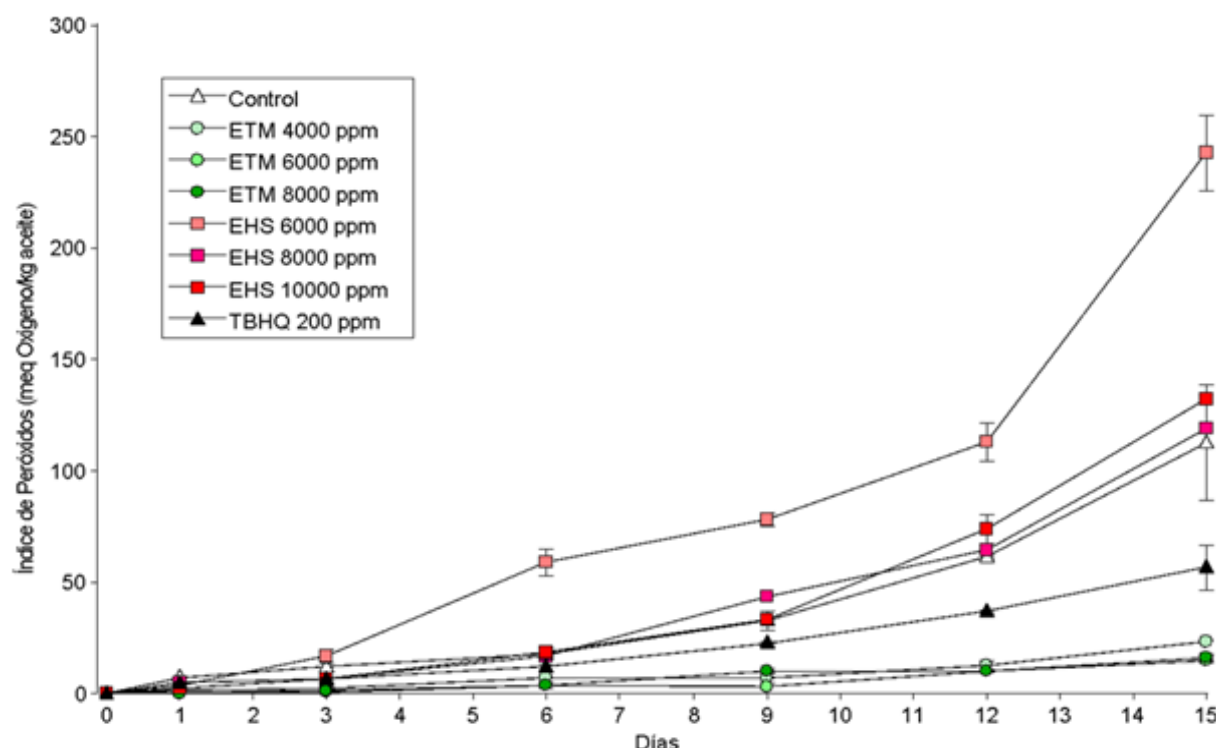
Valores con letra diferente son significativamente diferentes (p>0,05).

Figura 1: Factor de protección (FP) obtenido mediante Rancimat (100°C-20 L/h) en aceite de chía para distintas concentraciones (ppm) de extracto de tegumento de maní (ETM), de extracto de harina de sésamo (EHS) y TBHQ.



Valores con una letra diferente son significativamente diferentes (p>0,05).

Figura 2: Evolución del Índice de peróxidos en ensayo de almacenamiento (40°C-15 días) de emulsión O/W de aceite de chía con distintas concentraciones (ppm) de extracto tegumento de maní (ETM), de extracto de harina de sésamo (EHS) y TBHQ.



Valores con una letra diferente son significativamente diferentes ($p > 0,05$).

BIBLIOGRAFÍA

- AOCS. (2009). *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil 368 Chemists' Society* (5th ed.). Champaign, Il, USA: AOCS Press.
- Abdelmoez, W, Nage, SM, Bastawess, A, Ihab, A, Yoshida, H. (2014). Subcritical water technology for wheat straw hydrolysis to produce value added products. *J. Clean. Prod.* 70: 68-77.
- Apak, R, Gorinstein, S, Böhm, V, Schaich, KM, Özyürek, M, Güçlü, K. (2013). Methods of measurement and evaluation of natural antioxidant capacity/activity. *Pure Appl. Chem.* 85:957-998.
- Ayerza, R, Coates, W. (2009). Influence of environment on growing period and yield, protein, oil and α -linolenic content of three chia (*Salvia hispanica* L.) selection. *Ind. Crop. Prod.* 30(2): 321-324.
- Bahmaei, M, Peyman, H. (2012). Antioxidant activity of sesame lignan compounds on soybean oil. *Ital. J. Food Sci.* 24:55-66.
- Baiano, A, Bevilacqua, L, Terracone, C, Conto, F, Del Nobile MA. (2014). Single and interactive effects of process variables on microwave-assisted and conventional extractions of antioxidants from vegetable solid wastes. *J. Food Eng.* 120:135-145.
- Ballard, TS, Mallikarjunan, P, Zhou, K, O'Keefe, S. (2010). Microwave-assisted extraction of phenolic antioxidant compounds from peanut skins. *Food Chem.* 120:1185-1192.
- Banerjee, J, Singh, R, Vijayaraghavan, R, MacFarlane, D, Patti, AF, Arora, A. (2017). Bioactives from fruit processing wastes: Green approaches to valuable chemicals. *Food Chem.* 225:10-22.
- Barba, FJ, Zhu, Z, Koubaa, M, Sant'Ana, AS, Orlie V. (2016). Green alternative methods for the extraction of antioxidant bioactive compounds from winery wastes and by-products: A review. *Trends Food Sci. Technol.* 49:96-109.
- Benzie, IFF, Strain, JJ. (1996). The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of "Antioxidant

Power”: The FRAP Assay. *Anal. Biochem.* 239(1):70-76.

Bodoira, R, Velez, A, Andreatta, AE, Martínez, M, Maestri, D. (2017a). Extraction of bioactive compounds from sesame (*Sesamum indicum* L.) defatted seeds using water and ethanol under sub-critical conditions. *Food Chem.* 237:114-120.

Bodoira, RM, Rossi, Y, Montenegro, M, Maestri, D, Velez, A. (2017b). Extraction of antioxidant polyphenolic compounds from peanut skin using water-ethanol at high pressure and temperature conditions. *J. Supercrit. Fluids* 128:57-65.

Bodoira, RM, Penci, MC, Ribotta, PD, Martínez ML. (2017c). Chia (*Salvia hispanica* L.) oil stability: Study of the effect of natural antioxidants. *Food Sci. Technol.* 75:107-113.

Bodoira, R, Vélez, A, Maestri, D, Herrera, J. (2019). Bioactive Compounds Obtained from Oilseed By-Products with Subcritical Fluids: Effects on *Fusarium verticillioides* Growth. *Waste Biom. Valorizat.* <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00839-y>

Bolling, BW, McKay, DL, Blumberg, JB. (2010). The phytochemical composition and antioxidant actions of tree nuts. *Asia Pac J Clin Nutr.* 19:117-123.

Braga, GC, Melo, PS, Bergamaschi, KB, Tiveron, AP, Massarioli, AP, Alencar, SMD (2016). Extraction yield, antioxidant activity and phenolics from grape, mango and peanut agro-industrial by-products. *Cienc. Rural.* 46(8):1498-1504.

Caporaso, N, Formisano, D, Genovese, A. (2017). Use of phenolic compounds from olive mill wastewater as valuable ingredients for functional foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 1-13.

Código Alimentario Argentino. Capítulo VII: Alimentos grasos y aceites comestibles. 388 Artículo 523bis - (Res 2012, 19.10.84).

Constanza, KE, White, BL, Davis, JP, Sanders, TH, Dean, LL. (2012). Value-added processing of peanut skins: antioxidant capacity, total phenolics, and procyanidin content of spray-dried extracts. *J. Agric. Food Chem.* 60(43):10776-10783.

Dar, AA, Arumugam, N. (2013). Lignans of sesame: Purification methods, biological activities and biosynthesis-a review. *Bioorg. Chem.* 50: 1-10.

De Camargo, AC, Vieira, TMFS, Regitano-D'Arce, MAB, Calori-Domingues, MA, Canniatti-Brazaca, SG. (2012). Gamma radiation effects on peanut skin antioxidants. *Int. J. Mol. Sci.* 13:3073-3084.

De Camargo, AC, Regitano-d'Arce, MAB, Rasera, GB, Canniatti-Brazaca, SG, do Prado Silva, L, Alvarenga, VO, et al. (2017). Phenolic acids and flavonoids of peanut by-products: Antioxidant capacity and antimicrobial effects. *Food Chem.* 237:538-544.

Dobarganes, MC, Márquez-Ruiz, G. (2003). Oxidized fats in foods. *Curr. Opin. Clin. Nutr. Metab. Care.* 6(2):157-63.

Dong, X, Zou, B, Zhang, Y, Ge, Z, Du, J, Li, C. (2013). Preparation of A-type proanthocyanidin dimers from peanut skins and persimmon pulp and comparison of the antioxidant activity of A-type and B-type dimers. *Fito-terapia* 91:128-139.

Eghbaliferiz, S, Iranshahi, M. (2016). Prooxidant activity of polyphenols, flavonoids, anthocyanins and carotenoids: updated review of mechanism and catalyzing metals. *Phytother. Res.* 30:1379-1391.

Eskandani, M, Hamishehkar, H, Dolatabadi, JEN. (2014). Cytotoxicity and DNA damage properties of tert-butylhydroquinone (TBHQ) food additive. *Food Chem.* 153:315-320.

Farhoosh, R, Johnny, S, Asnaashari, M, Molaahmadibahraseman, N, Sharif, A. (2016). Structure-antioxidant activity relationships of o-hydroxyl, o-methoxy, and alkyl ester derivatives of p-hydroxybenzoic acid. *Food Chem.* 194:128-134.

Gharavi, N, Haggarty, S, El-Kadi, AO. (2007). Chemoprotective and carcinogenic effects of tert-butylhydroquinone and its metabolites. *Curr. Drug Metab.* 8(1): 1-7.

Gouveia, LA, Cardoso, CA, de Oliveira, GM, Rosa, G, Moreira, AS. (2016). Effects of the intake of sesame seeds

- (*Sesamum indicum* L.) and derivatives on oxidative stress: A systematic review. *J. Med. Food*. 19: 337-345.
- Huang, S, Frankel, EN. (1997). Antioxidant activity of tea catechins in different lipid systems. *J. Agric. Food Chem*. 45:3033-3038.
- Ixtaina, VY, Nolasco, SM, Tomás, MC. (2012). Oxidative stability of chia (*Salvia hispanica* L.) Seed Oil: Effect of Antioxidants and Storage conditions. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 89:1077-1090.
- Jacobsen, C. Oxidative Stability and Shelf Life of Food Emulsions. En *Oxidative Stability and Shelf Life of Foods Containing Oils and Fats*. Editores: Hu, M., Jacobsen, C. AOCS Press. Published by Elsevier Inc. (2016). 287-312.
- Kenari, RE, Mohsenzadeh, F, Amiri ZR. (2014). Antioxidant activity and total phenolic compounds of Dezful sesame cake extracts obtained by classical and ultrasound-assisted extraction methods. *Food Sci. Nutr*. 2(4):426-435.
- Ko, M, Cheigh, C, Chung, M. (2014). Relationship analysis between flavonoids structure and subcritical water extraction (SWE). *Food Chem*. 143:147-155.
- Labuza, TP, Dugan Jr, LR. (1971). Kinetics of lipid oxidation in foods. *C R C Crit. Rev. Food Tech*. 2(3): 355-405.
- Larrauri, M, Barrionuevo, MG, Riveros, C, Mestrallet, MG, Zunino, MP, Zygodlo, JA, Grosso, NR, Nepote, V. (2012) Effect of peanut skin extract on chemical stability and sensory properties of salami during storage, *J. Sci. Food Agric*. 93:1751-1757.
- Larrauri, M, Zunino, MP, Zygodlo, JA, Grosso, NR, Nepote, V. (2016). Chemical characterization and antioxidant properties of fractions separated from extract of peanut skin derived from different industrial processes, *Ind. Crops Prod*. 94:964-971.
- Lorenzo, JM, Munekata, PES, Sant'Ana, AS, Carvalho, RB, Barba, FJ, Toldrá, F, Mora, L, Trindade, MA. (2018). Main characteristics of peanut skin and its role for the preservation of meat products. *Food Sci. Technol*. 77:1-10.
- Marco, GJ. (1968). A rapid method for evaluation of antioxidants. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 45(9): 594-598.
- Martínez, ML, Bordón, MG, Lallana, RL, Ribotta, PD, Maestri, DM. (2017). Optimization of Sesame Oil Extraction by Screw-Pressing at Low Temperature. *Food Bioprocess Technol*. 10(6): 1113-1121.
- Martínez, ML, Penci, MC, Ixtaina, V, Ribotta, PD, Maestri, DM. (2013). Effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of walnut oil under different storage conditions. *Food Sci. Technol*. 51: 44-50.
- McClements, DJ, Decker, EA. (2000). Lipid Oxidation in Oil-in-Water Emulsions: Impact of Molecular Environment on Chemical Reactions in Heterogeneous Food Systems. *J. Food Sci*. 65(8):1270-1282.
- Mohdaly, AA, Ramadan-Hassanien, MF, Mahmoud, A, Sarhan, MA, Smetanska, I. (2013). Phenolics extracted from potato, sugar beet, and sesame processing by-products. *Int. J. Food Prop*. 16: 1148-1168.
- Mohdaly, AA, Smetanska, I, Ramadan, MF, Sarhan, MA, Mahmoud, A. (2011). Antioxidant potential of sesame (*Sesamum indicum*) cake extract in stabilization of sunflower and soybean oils. *Ind. Crop. Prod*. 34: 952-959.
- Nadeem, M, Situ, C, Mahmud, A, Khalique, A, Imran, M, Rahman, F, Khan, S. (2014). Antioxidant activity of sesame (*Sesamum indicum* L.) cake extract for the stabilization of olein based butter. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 91: 967-977.
- Nazzaro, F, Fratianni, F, Ombra, MN, D'Acerno, A, Coppola, R. (2018). Recovery of biomolecules of high benefit from food waste. *Current Op. Food Sc*. 22: 43-54.
- Nepote, V, Grosso, NR, Guzman CA. (2002). Extraction of antioxidant components from peanut skins. *Grasas & Aceites*. 53(4): 391-395.
- Nepote, V, Grosso, NR, Guzmán, CA. (2005). Optimization of extraction of phenolic antioxidants from peanut skins. *J. Sci. Food Agric*. 85(1): 33-38.
- O'Keefe, SF, Wang, H. (2006). Effects of peanut skin extract on quality and storage stability of beef products. *Meat Sci*. 73(2): 278-286.

- Oldoni, TLC, Melo, PS, Massarioli, AP, Moreno, IAM, Bezerra, RMN, Rosalen, PL, et al. (2016). Bioassay-guided isolation of proanthocyanidins with antioxidant activity from peanut (*Arachis hypogaea*) skin by combination of chromatography techniques. *Food Chem.* 192: 306-312.
- Olszowy, M. (2019). What is responsible for antioxidant properties of polyphenolic compounds from plants? *Plant Physiol. Biochem.* 144: 135-143.
- Ospina, M, Montaña-Oviedo, K, Díaz-Duque, Á, Toloza-Daza, H, Narváez-Cuenca, CE. (2019). Utilization of fruit pomace, overripe fruit, and bush pruning residues from Andes berry (*Rubus glaucus* Benth) as antioxidants in an oil in water emulsion. *Food Chem.* 281: 114-123.
- Peng, M, Bitsko, E, Biswas, D. (2015). Functional properties of peanut fractions on the growth of probiotics and foodborne bacterial pathogens. *J. Food Sci.* 80 (3): 635-641.
- Peschel, W, Dieckmann, W, Sonnenschein, M, Plescher, A. (2007) High antioxidant potential of pressing residues from evening primrose in comparison to other oilseed cakes and plant antioxidants. *Ind. Crop. Prod.* 25: 44-54.
- Pizzolitto, RP, Dambolena, JS, Zunino, MP, Larrauri, M, Grosso, NR, Nepote, V, et al. (2013). Activity of natural compounds from peanut skins on *Fusarium verticillioides* growth and fumonisin B1 production. *Ind. Crop. Prod.* 47: 286-290.
- Rauf, A, Imran, M, Abu-Izneid, T, Patel, S, Pan, X, Naz, S, et al. (2019). Proanthocyanidins: A comprehensive review. *Biomed. Pharmacother.* 116: 1089-1099.
- Rossi, YE, Bohl, LP, Vanden Braber, NL, Ballatore, MB, Escobar, FM, Bodoira, R, et al. (2020). Polyphenols of peanut (*Arachis hypogaea* L.) skin as bioprotectors of normal cells. Studies of cytotoxicity, cytoprotection and interaction with ROS. *J. Funct. Food.* 67: 1038-1062.
- Sarnoski, PJ, Boyer, RR, O'Keefe, SF. (2012). Application of proanthocyanidins from peanut skins as a natural yeast inhibitory agent. *J. Food Sci.* 77(4): 242-249.
- Sichetti Munekata, PE, Calomeni, AV, Rodrigues, CEC, Fávaro-Trindade, CS, Alencar, SM, Trindade, MA. (2015). Peanut skin extract reduces lipid oxidation in cooked chicken patties. *Poult. Sci.* 94(3): 442-446.
- Sichetti Munekata, PE, Paseto Fernandes, R de P, Pires de Melo, M, Trindade, MA, Lorenzo, JM. (2016). Influence of peanut skin extract on shelf-life of sheep patties. *Asian Pac J. Trop. Biomed.* 6(7): 586-596.
- Singleton, VL, Orthofer, R, Lamuela-Raventós, RM. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods Enzymol.* 299: 152-178.
- Spranger, I, Sun, B, Mateus, AM, Freitas, V, Ricardo-da-Silva, JM. (2008). Chemical characterization and antioxidant activities of oligomeric and polymeric procyanidin fractions from grape seeds. *Food Chem.* 108(2): 519-532.
- Suja, KP, Abraham, JT, Thamizh, SN, Jayalekshmy, A, Arumughan, C. (2004). Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. *Food Chem.* 84(3): 393-400.
- Suja, KP, Jayalekshmy, A, Arumughan, C. (2005). Antioxidant activity of sesame cake extract. *Food Chem.* 91(2): 213-219.
- Terpinc, P, Ceh, B, Ulrih, NP, Abramovic, H. (2012). Studies of the correlation between antioxidant properties and the total phenolic content of different oil cake extracts. *Ind. Crop. Prod.* 39: 210-217.
- Lai, WT, Khong, NMH, Lim, SS, Hee, YY, Sim, BI, Lau, KY, et al. (2017). A review: Modified agricultural by-products for the development and fortification of food products and nutraceuticals. *Trends Food Sci. Technol.* 59: 148-160.
- Todd, R, Baroutian, S. (2017). A Techno-Economic Comparison of Subcritical Water, Supercritical CO2 and Organic Solvent Extraction of Bioactives from Grape Marc. *J. Clean Prod.* 158: 349-358.
- Wang, J, Yuan, X, Jin, Z, Tian, Y, Song, H. (2007). Free radical and reactive oxygen species scavenging activities of peanut skins extract. *Food Chem.* 104(1): 242-250.
- Wood, JE, Senthilmohan, ST, Peskin, AV. (2002). Antioxidant activity of procyanidin containing plant extracts at

different pHs. Food Chem. 77(2): 155-161.

Wu, G, Chang, C, Hong, C, Zhang, H., Huang, J, Jin, Q, et al. (2019). *Phenolic compounds as stabilizers of oils and antioxidative mechanisms under frying conditions: A comprehensive review. Trends Food Sci. Technol. 92: 33-45.*

Yordi, EG, Pérezi, EM, Matos, MJ, Villares, EU. *Nutrition, Well-Being and Health. En Antioxidant and pro-oxidant effects of polyphenolic compounds and structure-activity relationship evidence. Editores: Bouayed, J, Bohn, T. IntechOpen. (2012).*

Yu, J, Ahmedna, M, Goktepe, I. (2010). *Potential of peanut skin phenolic extract as antioxidative and antibacterial agent in cooked and raw ground beef. Int. J. N Food Sci. Technol. 45(7): 1337-1344.*

Zhao, X, Chen, J, Du, F. (2012). *Potential use of peanut by-products in food processing: a review. J. Food Sci. Technol. 49: 521-529.*

Zheng, L-F, Dai, F, Zhou, B, Yang, L, Liu, Z-L. (2008). *Prooxidant activity of hydroxycinnamic acids on DNA damage in the presence of Cu(II) ions: Mechanism and structure-activity relationship. Food Chem. Toxicol. 46(1): 149-156.*